

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-123897

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

B44C 1/165  
 B29C 45/16  
 B32B 27/00  
 B41M 3/12  
 // B29K 35:00  
 B29L 9:00

(21)Application number : 10-224424

(71)Applicant : NISSHA PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1998

(72)Inventor : NAKAMURA YUZO

(30)Priority

Priority number : 09231821

Priority date : 12.08.1997

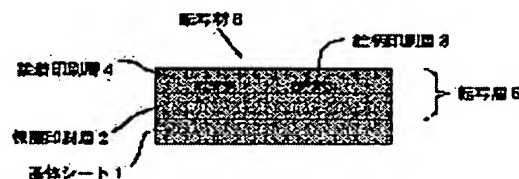
Priority country : JP

(54) TRANSFER MATERIAL WITH EXCELLENT WEAR RESISTANCE AND CHEMICAL RESISTANCE, SURFACE PROTECTIVE SHEET, AND MANUFACTURE OF MOLDING WITH EXCELLENT WEAR RESISTANCE AND CHEMICAL RESISTANCE USING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transfer material with excellent wear resistance and chemical resistance and a surface protective sheet for eliminating a residue of fluidity and adhesive properties in a protective print layer before emitting an activated energy beam even in the step of printing in line without generating a crack in the print layer disposed on a molding curved surface at the time of adhering the transfer material or the protective sheet to the molding and a method for manufacturing the molding with excellent wear resistance and chemical resistance using them.

SOLUTION: The transfer material 6 comprises a base sheet 1 having a releasability, a protective print layer 2 made of an activated energy beam curable resin composition containing as an effective component a reaction product having an urethane bonding amount of 6000 to 50000 g/eq and obtained by a polyaddition reaction of a polymer having a (meth)acryl equivalent of 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value of 20 to 500 and a weight-average molecular weight of 5000 to 50000 and a multifunctional isocyanate and provided on a release surface of the sheet 1, and other print layers 3, 4 provided on the layer 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3007326

[Date of registration] 26.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] To the mold release side of the base sheet which has a mold-release characteristic, the acrylic (meta) equivalent 100 - 300 g/eq, It is that to which the polyaddition reaction of the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 was carried out. The protection printing layer which consists of an activity energy-line hardenability resin constituent which exists and contains the resultant the amount of urethane bonds of whose is 6000 - 50000 g/eq as an active principle is prepared. Imprint material excellent in the abrasion resistance characterized by preparing other printing layers on this protection printing layer, and chemical resistance.

[Claim 2] Imprint material excellent in the abrasion resistance according to claim 1 whose polymer is the resultant to which the addition reaction of a glycidyl (meta) acrylate system polymer and the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid was carried out, and chemical resistance.

[Claim 3] Imprint material excellent in the abrasion resistance according to claim 2 whose glycidyl (meta) acrylate system polymers are alpha which does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate, and a copolymer with which it consists of a beta-partial saturation monomer, and chemical resistance.

[Claim 4] Imprint material excellent in the abrasion resistance according to claim 1 to 3 which has the partial lusterless layer in which the base sheet which has a mold-release characteristic used an epoxy resin, melamine resin or these copolymerization resin, and mixture as the principal component, and contained the acid catalyst, and chemical resistance.

[Claim 5] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance characterized by passing through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet after pasting up imprint material according to claim 1 to 4 on a mold-goods front face, and chemical resistance.

[Claim 6] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance which puts imprint material according to claim 1 to 4 in shaping metal mold, is made to carry out injection fullness of the resin into a cavity, and is characterized by passing through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up imprint material on the front face, and chemical resistance.

[Claim 7] To the mold release side of the base sheet which has a mold-release characteristic, the acrylic (meta) equivalent 100 - 300 g/eq, It is that to which the polyaddition reaction of the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 was carried out. The protection printing layer which consists of an activity energy-line hardenability resin constituent which exists and contains the resultant the amount of urethane bonds of whose is 6000 - 50000 g/eq as an active principle is prepared. The surface-protection sheet excellent in the abrasion resistance characterized by preparing other printing layers in the opposite side of this base sheet, and chemical resistance.

[Claim 8] The surface-protection sheet excellent in the abrasion resistance according to claim 7 whose polymer is the resultant to which the addition reaction of a glycidyl (meta) acrylate

system polymer and the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid was carried out, and chemical resistance.

[Claim 9] The surface-protection sheet excellent in the abrasion resistance according to claim 8 whose glycidyl (meta) acrylate system polymers are alpha which does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate, and a copolymer with which it consists of a beta-partial saturation monomer, and chemical resistance.

[Claim 10] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance characterized by passing through the process which irradiates an activity energy line after pasting up a surface-protection sheet on a mold-goods front face by arranging a surface-protection sheet according to claim 7 to 9 on a mold-goods front face, heating a base sheet, making it soften, and carrying out vacuum suction from a lower part, and chemical resistance.

[Claim 11] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance which puts a surface-protection sheet according to claim 7 to 9 in shaping metal mold, is made to carry out injection fullness of the resin into a cavity, and is characterized by passing through the process which irradiates an activity energy line after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up surface-protection SHITO \*\* on the front face, and chemical resistance.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The field of the technique in which invention belongs] A fluidity and adhesiveness can be prevented from in-line presswork remaining in the protection printing layer before an activity energy-line exposure especially about the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance using the imprint material, the surface-protection sheet, and these which can obtain the mold goods which were excellent in abrasion resistance and chemical resistance without this invention's making a protection printing layer generate a crack in the mold-goods curved-surface section, and chemical resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an approach of conventionally obtaining mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance The protection printing layer which becomes one side of a base sheet which has a mold-release characteristic from an activity energy-line hardenability resin constituent is prepared. The imprint material by which other printing layers, such as a pattern printing layer and an adhesion printing layer, were prepared on the protective layer is pasted up on a mold-goods front face. There is a method of pasting up the surface-protection sheet with which the protection printing layer which becomes one side of the approach of exfoliating a base sheet and the base sheet which does not have a mold-release characteristic from an activity energy-line hardenability resin constituent was prepared, and other printing layers, such as a pattern printing layer and an adhesion printing layer, were prepared in the opposite side on a mold-goods front face etc.

[0003] However, if an activity energy line is irradiated and bridge formation hardening (precure) of the activity energy-line hardenability resin constituent is carried out at the time of production of imprint material or a web material like a surface-protection sheet when obtaining the mold goods which were excellent in abrasion resistance and chemical resistance by the describing [ above ] all directions method, it will be easy to generate a crack in the protection printing layer located in the mold-goods curved-surface section at the time of the web-material adhesion to mold goods.

[0004] Although generating of the crack of a protection printing layer can be abolished on the other hand if an activity energy-line exposure is performed, without carrying out at the time of production of a web material after web-material pasting mold goods (after-cure), there is a trouble which is described below in the protection printing layer before an activity energy-line exposure.

[0005] Generally, in order to form various printing layers on a sheet continuously, a ready-made multicolor gravure rotary press as shown in drawing 9 etc. is used. After the main flow of printing of such a machine sends out the sheet printed more nearly continuously than \*\*\*\*\* 15, it is first set to the printing unit of the beginning of the multicolor gravure rotation printing section 16. By letting a sheet pass between the rotating printing cylinder 18 with which ink was supplied from the ink pan 19 on the front face, and the impression cylinder 20 which applies a pressure to this printing cylinder 18, on a sheet, transfer ink and a printing layer is formed. After drying a printing layer by letting a sheet pass to the dryer parts 22, such as a steam drum, hot blast, and

cold blast, continuously, Changing the printing layer forming face of a sheet, or not changing the process of forming another printing layer for a sheet on a sheet like [ the following printing unit ] delivery and a front printing unit, if needed Several times, repeatedly, after forming all printing layers, a sheet is rolled round and it rolls round in the section 17. In addition, in this machine, a tension is minutely adjusted with much guide rolls 21 for aim doubling.

[0006] However, although a fluidity and adhesiveness disappear when the usual printing layers, such as a pattern printing layer and an adhesion printing layer, pass the dryer part 22 of each above-mentioned printing unit, a fluidity and adhesiveness will remain in desiccation with the protection printing layer to that extent which consists of the conventional activity energy-line hardenability resin constituent. As for the above-mentioned dryer part 22, whenever [ stoving temperature ] is low, and it is because die length also has at least 2m. And since the passage speed of the sheet in a dryer part 22 doubles with the printing speed of a printing layer, the time amount from which a protection printing layer is heated by the dryer part 22 will become only in about 3 seconds, if speed considers as a part for 40m/.

[0007] consequently, in the case of imprint material, the ink of the protection printing layer once formed on the base sheet transfers to the guide roll 21 of a printing machine etc., or The so-called back trap which ink, such as a pattern printing layer and an adhesion printing layer, transfers to the direction of the printing cylinder 18 with which the ink of the protection printing layer which was not transferred well but was conversely formed on the base sheet once on the protection printing layer from the printing cylinder 18 forms a pattern printing layer, an adhesion printing layer, etc. happens. moreover, in the case of a surface-protection sheet, the ink of the protection printing layer too formed on the base sheet once transfers to the guide roll 21 of a printing machine etc., or Since a protection printing layer is prepared in one side of a base sheet which does not have a mold-release characteristic and a pattern printing layer, an adhesion printing layer, etc. are prepared in an opposite side, when a sheet is rolled round and it rolls round in the section 17 after formation of all printing layers, it transfers to the field in which the ink of a protection printing layer was prepared [ layer / the pattern printing layer, / adhesion printing ].

[0008] Therefore, in order for there to be no generating of a crack in the protection printing layer located in the mold-goods curved-surface section at the time of adhesion of the imprint material to mold goods, and a surface-protection sheet and to make it neither a fluidity nor adhesiveness remain in the protection printing layer before an activity energy-line exposure, in the production process of a web material, the special desiccation only for protection printing layers is needed after the protection printing stratification. That is, design and assemble and the printing system only for protection printing layers as shown in drawing 10 is carried out. After sending out the sheet printed more nearly continuously than \*\*\*\*\* 15, transfer ink on a sheet in the gravure rotation printing section 23 for protection printing layers first, and a protection printing layer is formed. After drying until a fluidity and adhesiveness stop remaining a protection printing layer, when die length lets a sheet pass continuously to the dryer part 24 for protection printing layers from which temperature is also raised at least by 10-30m to about 200 degrees C, a sheet is rolled round and it rolls round once in the section 17. In this case, since it is equipment different from other printing layers, printing speed can be set up to compensate for desiccation of a protection printing layer. And it sets to \*\*\*\*\* 15 of a ready-made multicolor gravure rotary press as shows this rolled-round sheet to drawing 9 anew, and other printing layers are formed.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when performing special desiccation only for protection printing layers as mentioned above and manufacturing imprint material and a surface-protection sheet, by Hazama of formation of the protection printing layer 2, and formation of other printing layers, it must remove from Rhine once and takes time and effort. moreover, a manufacture of imprint material or a surface-protection sheet sake -- the printing system only for protection printing layers -- new -- a design -- and assembly must be carried out and plant-and-equipment investment is needed. And since two or more equipments are needed, compared with the case of only a ready-made multicolor gravure rotary press, operation

cost starts too much.

[0010] Therefore, this invention removes the above troubles and does not have generating of a crack in the protection printing layer located in the mold-goods curved-surface section at the time of adhesion of the imprint material to mold goods, and a surface-protection sheet. And the abrasion resistance a fluidity and adhesiveness can prevent from in-line presswork remaining in the protection printing layer before an activity energy-line exposure, It aims at offering the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance which used these for imprint material and a surface-protection sheet list excellent in chemical resistance, and chemical resistance.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the imprint material excellent in the abrasion resistance of this invention and chemical resistance To the mold release side of the base sheet which has a mold-release characteristic, the acrylic (meta) equivalent 100 - 300 g/eq, It is that to which the polyaddition reaction of the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 was carried out. It constituted as the protection printing layer which consists of an activity energy-line hardenability resin constituent which exists and contains the resultant the amount of urethane bonds of whose is 6000 - 50000 g/eq as an active principle was prepared and other printing layers were prepared on the above-mentioned protection printing layer.

[0012] In the configuration of the above-mentioned imprint material, the polymer constituted so that it might be the resultant to which the addition reaction of a glycidyl (meta) acrylate system polymer and the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid was carried out.

[0013] Moreover, in the configuration of the above-mentioned imprint material, the glycidyl (meta) acrylate system polymer constituted so that it might be alpha which does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate, and the copolymer with which it consists of a beta-partial saturation monomer.

[0014] Moreover, in the configuration of the above-mentioned imprint material, on the front face, the base sheet which has a mold-release characteristic used an epoxy resin, melamine resin or these copolymerization resin, and mixture as the principal component, and it constituted as it had the partial lusterless layer containing an acid catalyst.

[0015] After pasting up the imprint material excellent in the above-mentioned abrasion resistance and chemical resistance on a mold-goods front face, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention and chemical resistance was constituted so that it might pass through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet.

[0016] Moreover, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention and chemical resistance puts the imprint material excellent in the above-mentioned abrasion resistance and chemical resistance in shaping metal mold, carried out injection fullness of the resin into the cavity, and after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up imprint material on the front face, it was constituted so that it might pass through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet.

[0017] The surface-protection sheet excellent in the abrasion resistance of this invention, and chemical resistance To the mold release side of the base sheet which has a mold-release characteristic, the acrylic (meta) equivalent 100 - 300 g/eq, It is that to which the polyaddition reaction of the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 was carried out. It constituted as the protection printing layer which consists of an activity energy-line hardenability resin constituent which exists and contains the resultant the amount of urethane bonds of whose is 6000 - 50000 g/eq as an active principle was prepared and other printing layers were prepared in the opposite side of the above-mentioned base sheet.

[0018] In the configuration of the above-mentioned surface-protection sheet, the polymer constituted so that it might be the resultant to which the addition reaction of a glycidyl (meta) acrylate system polymer and the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid was

carried out.

[0019] Moreover, in the configuration of the above-mentioned surface-protection sheet, the glycidyl (meta) acrylate system polymer constituted so that it might be alpha which does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate, and the copolymer with which it consists of a beta-partial saturation monomer.

[0020] Have arranged the surface-protection sheet excellent in the above-mentioned abrasion resistance and chemical resistance on the mold-goods front face, heat a base sheet and it was made to soften, and after pasting up a surface-protection sheet on a mold-goods front face by carrying out vacuum suction from a lower part, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention and chemical resistance was constituted so that it might pass through the process which irradiates an activity energy line.

[0021] Moreover, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention and chemical resistance puts the surface-protection sheet excellent in the above-mentioned abrasion resistance and chemical resistance in shaping metal mold, carried out injection fullness of the resin into the cavity, and after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up surface-protection SHITO \*\* on the front face, it was constituted so that it might pass through the process which irradiates an activity energy line.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail, referring to a drawing.

[0023] The type section Fig. showing one example of the imprint material which drawing 1 requires for this invention, the type section Fig. showing other examples of the imprint material which drawing 2 requires for this invention, The mimetic diagram showing one example of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material which drawing 3 requires for this invention, The mimetic diagram showing other examples of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material which drawing 4 requires for this invention, The type section Fig. showing one example of the surface-protection sheet which drawing 5 requires for this invention, the type section Fig. showing other examples of the surface-protection sheet which drawing 6 requires for this invention, The mimetic diagram showing one example of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance using the surface-protection sheet which drawing 7 requires for this invention, and chemical resistance, and drawing 8 are the mimetic diagrams showing other examples of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance using the surface-protection sheet concerning this invention, and chemical resistance. the inside of drawing, and 1 -- a base sheet and 2 -- a protection printing layer and 3 -- a pattern printing layer and 4 -- an adhesion printing layer and 5 -- an imprint layer and 6 -- imprint material and 7 -- mold goods and 8 -- a heat-resistant rubber-like elasticity object and 9 -- in melting resin and 12, a surface-protection sheet and 13 show a heater and, as for an ejector half and 10, 14 shows [ a cover half and 11 ] vacuum suction, respectively.

[0024] First, the imprint material 6 excellent in the abrasion resistance used by this invention and chemical resistance is explained.

[0025] The imprint material 6 shown in drawing 1 The acrylic (meta) equivalents 100-300g / eq, It is that to which the polyaddition reaction of the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 was beforehand carried out before printing of a protection printing layer. The protection printing layer 2 which consists of an activity energy-line hardenability resin constituent which exists and contains the resultant the amount of urethane bonds of whose is 6000 - 50000 g/eq as an active principle is formed in the mold release side of the base sheet 1 which has a mold-release characteristic. Other printing layers, such as the pattern printing layer 3 and the adhesion printing layer 4, are prepared on the protection printing layer 2.

[0026] As a base sheet 1 which has a mold-release characteristic, the complex of cellulose system sheets, such as metallic foils, such as resin sheets, such as a polypropylene resin, polyethylene system resin, polyamide system resin, polyester system resin, Pori acrylic resin,



and polyvinyl chloride system resin, aluminium foil, and copper foil, glassine, coat paper, and cellophane, or each above sheet etc. can use what is used as a base sheet of the usual imprint material.

[0027] What is necessary is just to form the imprint layer 5 directly on the base sheet 1, when the detachability from the base sheet 1 of the imprint layer 5 which consists of the protection printing layer 2, a pattern printing layer 3, an adhesion printing layer 4, etc. is good. the case where the detachability of the imprint layer 5 from the base sheet 1 is improved -- the body top of a base sheet -- a mold release layer -- all-out -- forming -- this -- with, the base sheet which has a mold-release characteristic -- then, it is good. A mold release layer is released from mold with base sheet 1 body, when the base sheet 1 is exfoliated after an imprint or a shaping coincidence imprint. As the quality of the material of a mold release layer, an epoxy resin system release agent, an epoxy melamine resin system release agent, an amino alkyd-resin system release agent, a melamine resin system release agent, a silicone resin system release agent, a fluororesin system release agent, a cellulosic system release agent, a urea-resin system release agent, a polyolefin resin system release agent, paraffin series release agents, these compound-die release agents, etc. can be used. Various print processes, the coat method, etc. are used for the formation approach of a mold release layer.

[0028] Moreover, the base sheet 1 which has a mold-release characteristic may change the mold release side into a lusterless condition. For example, embossing is performed or impalpable powder, such as a calcium carbonate, a silica, a zinc oxide, a magnesium carbonate, polyethylene wax, and a glass bead, is made to contain in a mold release layer. In this way, if the base sheet which has a mold-release characteristic is exfoliated after pasting up the imprint material 6 on mold-goods 7 front face, the mold goods which the detailed irregularity of a base sheet mold release side is copied in the outermost surface of the imprint layer 5, and have a mat can be obtained.

[0029] Moreover, the layer for being lusterless may be partially prepared on the body of a base sheet, or a mold release layer. The mold goods which have a mat partially can be obtained by exfoliating this partial lusterless layer from the imprint layer 5 with a base sheet. The thing which made the above-mentioned impalpable powder contain can be used into the ingredient same as the quality of the material of a partial lusterless layer as the ingredient used for said mold release layer. In order to form a partial lusterless layer, various print processes are used. If the acid catalyst of Para toluenesulfonic acid etc. is made to contain in the ink which uses an epoxy resin, melamine resin or these copolymerization resin, and mixture as a principal component, the desiccation after printing will become early and the in-line presswork of it will become possible with a protection printing layer and other printing layers on it.

[0030] The protection printing layer 2 is a layer for consisting of an activity energy-line hardenability resin constituent, and protecting mold goods 7 and the pattern printing layer 3 from a chemical or friction after an activity energy-line exposure. Let the polymer used for production of an activity energy-line hardenability resin constituent in this invention be specific loadings in consideration of physical / chemical military requirement of the protection printing layer 2 before and behind an activity energy-line exposure. namely, the acrylic (meta) equivalent from the point of the hardenability at the time of an activity energy-line exposure -- preferably is taken for 150 - 300 g/eq 100 to 300 g/eq. (Meta) When the acrylic equivalent is larger than 300g/eq, the abrasion resistance after an activity energy-line exposure is inadequate, and obtaining is difficult for the thing of less than 100 g/eq. moreover, the hydroxyl value of a reactant point with the polyfunctional isocyanate which carries out a polyaddition reaction to a polymer -- 20-500 -- it is preferably referred to as 100-300. When a hydroxyl value is less than 20, a reaction with polyfunctional isocyanate is inadequate and the degree of cross linking of the protection printing layer 2 before an activity energy-line exposure is low. Therefore, adhesiveness remains or solvent resistance runs short. Moreover, obtaining is difficult for that to which a hydroxyl value exceeds 500. the weight average molecular weight of a polymer -- 5000-50000 -- it is 8000-40000 preferably. The adhesiveness of the protection printing layer 2 before an activity energy-line exposure remains [ the weight average molecular weight of a polymer ] less than by 5000, or solvent resistance runs short. Moreover, in exceeding 50000, resin viscosity becomes high too

much, and the printing workability of ink falls.

[0031] As the manufacture approach of a polymer, there is especially no limitation and it can adopt a well-known approach conventionally. For example, there are alpha which contains an epoxy group in alpha which contains a hydroxyl group in the approach of introducing an acryloyl (meta) radical into some side chains of the polymer containing [1] hydroxyl group and the copolymer containing [2] carboxyl groups, the method of carrying out the condensation reaction of the beta-partial saturation monomer, and the copolymer containing [3] carboxyl groups, an approach of carrying out the addition reaction of the beta-partial saturation monomer, an approach to which alpha and beta-unsaturated carboxylic acid be made to react at [4] epoxy-group content polymer.

[0032] An approach [4] is taken for an example and the manufacture approach of the polymer used by this invention is explained more concretely. For example, the polymer used by this invention by the approach of making alpha, such as an acrylic acid, and beta-unsaturated carboxylic acid reacting to the polymer which has a glycidyl group can be obtained easily. A copolymer with alpha and beta-partial saturation monomer in which the thing desirable as a polymer which has a glycidyl group does not contain a copolymer, and the glycidyl (meta) acrylate and the carboxyl group of for example, glycidyl (meta) acrylate etc. is mentioned. As alpha which does not contain this carboxyl group, and a beta-partial saturation monomer, various kinds of acrylic ester (meta), styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, etc. can be illustrated. If alpha and beta-partial saturation monomer containing a carboxyl group is used, bridge formation arises in copolymerization reaction time with glycidyl (meta) acrylate, and it is not desirable in order to gel, hyperviscosity-izing or.

[0033] make it any -- in case the all directions method of aforementioned [1] - [4] is adopted, it is necessary to perform suitably conditioning, such as classes of a use monomer or polymer, and these amount used, so that said numerical limited range in connection with a polymer may be satisfied This actuation is common knowledge at a person concerned.

[0034] As polyfunctional isocyanate used for production of an activity energy-line hardenability resin constituent in this invention, there is no limitation according to rank and it can use various well-known ingredients. For example, the prepolymer to which isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate, 1, 6-hexane diisocyanate, the above-mentioned trimer, polyhydric alcohol, and the above-mentioned diisocyanate were made to react can be used. It is in the reason for carrying out the polyaddition reaction of the polyfunctional isocyanate to a polymer keeping low the adhesiveness of the protection printing layer 2 before an activity energy-line exposure, and satisfying further the solvent resistance to the solvent contained in the formation ink of the pattern printing layer 3 or the adhesion printing layer 4 by which a laminating is carried out on the protection printing layer 2 to this invention to some extent in the case of the imprint material 6. That is, make the hydroxyl group contained in a polymer, and the isocyanate radical of polyfunctional isocyanate react, and a slight bridge formation object is made to form, and let the above-mentioned engine performance be a grant plug.

[0035] In addition, the amount of urethane bonds in the resultant acquired by the polyaddition reaction needs to determine that the rate of the polyaddition reaction of a polymer and polyfunctional isocyanate will become 8000 - 30000 g/eq more preferably 6000 to 50000 g/eq. Since bridge formation will progress too much and gel will occur in case it is a polyaddition reaction if the amounts of urethane bonds are under 6000/eq, a uniform varnish is not obtained. Moreover, if the amount of urethane bonds exceeds 50000 g/eq, cross-linking becomes inadequate, adhesiveness will remain, or solvent resistance will run short, and it will become difficult to obtain the imprint material 6 by in-line presswork, such as a ready-made multicolor gravure rotary press.

[0036] The description of this invention is to consist of an activity energy-line hardenability resin constituent contained as an active principle, and have established the resultant which carried out the polyaddition reaction of a polymer and the polyfunctional isocyanate for the protection printing layer 2 beforehand before printing of a protection printing layer on each above-mentioned predetermined conditions. That is, since the protection printing layer 2 which consists

of this activity energy-line hardenability resin constituent is in a tack free-lancer's condition even if it does not perform special desiccation, on the protection printing layer 2, print other layers, and it piles up, or imprint material is rolled round, and things can be carried out. And equipment special only about a protection printing layer does not need to perform printing and desiccation, and the imprint material excellent in abrasion resistance and chemical resistance and a surface-protection sheet can be manufactured by performing printing and desiccation like other printing layers by in-line presswork, such as a ready-made multicolor gravure rotary press.

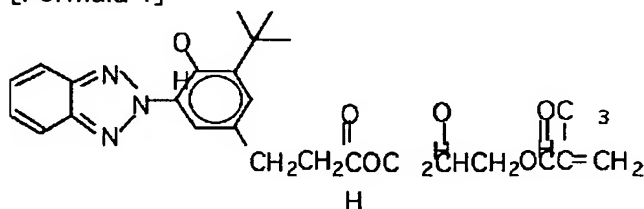
[0037] Moreover, the activity energy-line hardenability resin constituent used for the protection printing layer 2 of this invention contains an ethylene nature partial saturation radical. If this activity energy-line hardenability resin constituent is exposed to an activity energy line after the completion of an imprint, an ethylene nature partial saturation radical will carry out a polymerization, and a bridge will be constructed over resin.

[0038] Moreover, the activity energy-line hardenability resin constituent used for the protection printing layer 2 can contain the following components if needed in addition to the resultant which carried out the polyaddition reaction of the polyfunctional isocyanate to the polymer. For example, they are a reactant dilution monomer, a solvent, a coloring agent, etc. Moreover, when using an electron ray on the occasion of an activity energy-line exposure, bridge formation hardening can be demonstrated enough, without using a photopolymerization initiator, but to use ultraviolet rays, it is necessary to add various kinds of well-known photopolymerization initiators.

[0039] Moreover, the activity energy-line hardenability resin constituent used for the protection printing layer 2 may be made to contain lubricant if needed. Since surface roughening of the front face of the protection printing layer 2 is carried out, it is because it becomes easy to roll a sheet and is hard coming to generate blocking. Moreover, it can rub and the resistance over \*\*\*\*\* can be increased. As lubricant, synthetic resins, such as waxes, such as polyethylene wax, paraffin wax, a synthetic wax, and a montan wax, a silicone system, and a fluorine system, can be used, for example. Lubricant is made to contain in 1 - 6% of the weight of an amount preferably 0.5 to 15% of the weight. If the amount of lubricant is less than 0.5 % of the weight, prevention of blocking and the effectiveness of friction \*\*\*\*\* resistance will decrease, and if it exceeds 15 % of the weight, the transparency of the protection printing layer 2 will get extremely bad.

[0040] Moreover, the activity energy-line hardenability resin constituent used for the protection printing layer 2 may be made to contain an ultraviolet ray absorbent for the purpose of light-fast improvement. As an ultraviolet ray absorbent, although various things can be used, it is [0041] especially.

[Formula 1]



[0042] The hide ROKISHI phenylbenzo triazole, the formula [0043] which are come out of and shown

[Formula 2]



the base design or transparency of mold goods 7 ] material 6, sequential formation of the protection printing layer 2 and the adhesion printing layer 4 can be carried out as mentioned above on the base sheet 1, and the pattern printing layer 3 can be omitted from the imprint layer 5 (refer to drawing 2 ).

[0052] Moreover, a support layer may be prepared between each class of the imprint layer 5. A support layer is a resin layer for raising the adhesion between each class of the imprint layer 5, or protecting mold goods 7 and the pattern printing layer 3 from a chemical, for example, thermoplastics, such as thermosetting resin, such as 2 liquid hardenability urethane resin, a melamine system, and an epoxy system, and vinyl chloride copolymer resin, can be used for it.

[0053] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance which are hereafter applied to this invention using the imprint material 6 of the above mentioned lamination is explained.

[0054] First, the adhesion printing layer 4 side is turned down, and the imprint material 6 is arranged on mold goods 7 (refer to drawing 3 ). Heat or/and a pressure are applied from the base sheet 1 side of the imprint material 6 through the heat-resistant rubber-like elasticity object 8 set as the temperature of about 80-260 degrees C, a pressure 50 - about two 200 kg/m conditions using the imprint machines equipped with the heat-resistant rubber-like elasticity object 8, for example, silicone rubber, such as a roll imprint machine and an up-and-down imprint machine. By carrying out like this, the adhesion printing layer 4 pastes mold-goods 7 front face. Subsequently, if the base sheet 1 is removed after cooling, exfoliation will take place in the interface of the base sheet 1 and the protection printing layer 2. Moreover, if the base sheet 1 is removed when a mold release layer is prepared on the base sheet 1, exfoliation will take place in the interface of a mold release layer and the protection printing layer 2. Finally, bridge formation hardening of the protection printing layer 2 imprinted by mold goods 7 is carried out by irradiating an activity energy line. In addition, the process which irradiates an activity energy line may be performed before the process which exfoliates the base sheet 1.

[0055] As an activity energy line, an electron ray, ultraviolet rays, a gamma ray, etc. can be mentioned. Exposure conditions are defined according to an activity energy-line hardenability resin constituent.

[0056] As mold goods 7, although the quality of the material is not limited, resin mold goods, woodwork products, or these compound products can be mentioned especially. As resin, general-purpose resin, such as polystyrene system resin, polyolefine system resin, ABS plastics, an AS resin, and AN resin, can be mentioned. Moreover, polyphenylene oxide polystyrene system resin, polycarbonate system resin, Polyacetal system resin, acrylic resin, polycarbonate denaturation polyphenylene ether resin, Polyethylene terephthalate resin, polybutyrene terephthalate resin, General-purpose engineering plastics and polysulfone resin, such as ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin, Super engineering plastics, such as polyphenylene sulfide system resin, polyphenylene oxide system resin, polyacrylate resin, polyetherimide resin, polyimide resin, liquid crystal polyester resin, and poly allyl compound system heatproof resin, can also be used. Furthermore, the compound resin which added reinforcing materials, such as a glass fiber and an inorganic filler, can also be used.

[0057] Next, how to give abrasion resistance and chemical resistance to resin mold-goods 7 front face using the shaping coincidence replica method by injection molding is explained using the above mentioned imprint material 6 (refer to drawing 4 ). First, the imprint material 6 is sent in so that the imprint layer 5 may be carried out inside into the molding die which consists of an ejector half 9 and a cover half 10, that is, the base sheet 1 may touch a cover half 10. After closing a molding die, injection fullness of the melting resin 11 is carried out into metal mold from the gate established in the ejector half 9, and forming mold goods 7 and coincidence are made to paste up the imprint material 6 on the field. After cooling the resin mold goods 7, a molding die is opened and the resin mold goods 7 are taken out. Finally, after removing the base sheet 1, bridge formation hardening of the protection printing layer 2 is carried out by irradiating an activity energy line. Moreover, after irradiating an activity energy line, the base sheet 1 may be removed.

[0058] There is also an option which manufactures the mold goods which were excellent in abrasion resistance and chemical resistance, using the surface-protection sheet 12 as other

modes of this invention. By this approach, the surface-protection sheet 12 excellent in the abrasion resistance and chemical resistance with which the protection printing layer 2 was formed in one side of the base sheet 1 which does not have a mold-release characteristic, and other printing layers, such as the pattern printing layer 3 and the adhesion printing layer 4, were prepared in the opposite side is used (3 victories of drawing 5 ). The surface-protection sheet 12 is produced by the same ingredient and actuation as the imprint material 6 except forming neither the pattern printing layer 3 nor the adhesion printing layer 4 in piles on the protection printing layer 2, using the ingredient which does not have a mold-release characteristic as a base sheet 1. As a base sheet 1 which does not have a mold-release characteristic, resin sheets, such as acrylic resin, polycarbonate system resin, vinyl chloride system resin, urethane system resin, and polyester system resin, can be used. Moreover, when using the surface-protection sheet 12 aiming only at surface-protection processing taking advantage of the base design and transparency of mold goods 7, the pattern printing layer 3 can be omitted (refer to drawing 6 ). In addition, when the base sheet 1 and the pattern printing layer 3 have an adhesive property enough to mold goods 7, it is not necessary to form the adhesion printing layer 4.

[0059] Next, how to give abrasion resistance and chemical resistance to mold-goods 7 front face using the surface-protection sheet 12 excellent in the above mentioned abrasion resistance and chemical resistance is explained (refer to drawing 7 ). First, the adhesion printing layer 4 side is turned down, and the surface-protection sheet 12 is arranged on mold-goods 7 front face. Next, after heating the base sheet 1 at a heater 13 etc. and making it soften, it takes vacuum suction 14 [ lower part ]. By carrying out like this, the adhesion printing layer 4 pastes mold-goods 7 front face. Finally, bridge formation hardening of the protection printing layer 2 is carried out by irradiating an activity energy line. in addition, it takes vacuum suction 14 [ lower part ] -- you may both pressurize from the upper part. A fluid etc. performs pressurization to the surface-protection sheet 12 through a direct or flexibility sheet.

[0060] moreover, abrasion resistance and chemical resistance can also be given to resin mold-goods 7 front face like the case of imprint material using the approach (insert molding method) of performing shaping, simultaneously muffle painting by injection molding, using the surface-protection sheet 12 excellent in said abrasion resistance and chemical resistance which were carried out (refer to drawing 8 ). First, in the molding die which consists of an ejector half 9 and a cover half 10, the surface-protection sheet 12 is sent in so that the protection printing layer 2 may touch a cover half 10. After closing a molding die, injection fullness of the melting resin 11 is carried out into metal mold from the gate established in the ejector half 9, and forming mold goods 7 and coincidence are made to paste up the surface-protection sheet 12 on the field. After cooling the resin mold goods 7, a molding die is opened and the resin mold goods 7 are taken out. Finally, bridge formation hardening of the protection printing layer 2 is carried out by irradiating an activity energy line.

[0061]

[Example] Although the following examples and examples of a comparison are given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited to these examples. In addition, the section and % are [ the following and ] weight criteria.

[0062] Sequential printing formation of the mold release layer which becomes one side of a base sheet from a melamine system release agent, the protection printing layer which blended the photopolymerization initiator (trade name IRUGAKYUA 184, Ciba-Geigy make) 5 section to the following varnish A200 section (solid content 100 section), the pattern printing layer using acrylic ink, and the adhesion printing layer which consists of acrylic resin was carried out with gravure, using a polyester resin film with a thickness of 38 micrometers as an example 1 base sheet, and imprint material was obtained.

[0063] In addition, Varnish A is the following, and was made and obtained. First, after teaching the glycidyl methacrylate (henceforth GMA) 250 section, lauryl mercaptan 1.3 section, butyl-acetate 1000 section and 2, and 2'-azobisisobutyronitril (henceforth azobisuisobutironitoriru) 7.5 section to the reactor equipped with stirring equipment, a cooling pipe, a dropping funnel, and nitrogen installation tubing, the temperature up was carried out until it applied to the bottom of a nitrogen air current for about 1 hour and whenever [ system internal temperature ] became

about 90 degrees C, and it was kept warm for 1 hour. Subsequently, from the dropping funnel which taught the mixed liquor which consists of the GMA750 section, the methyl methacrylate (it is called Following MMA) 225 section, the lauryl mercaptan 3.7 section, and the azobisisobutyronitrile 22.5 section beforehand, about 2 hours was required, mixed liquor was dropped in the system, the azobisisobutyronitrile 10 section was taught to the bottom of a nitrogen air current after keeping it warm to this temperature for 3 hours, and it was kept warm for 1 hour. Then, the temperature up was carried out to 120 degrees C, and it was kept warm for 2 hours. Nitrogen installation tubing was again attached to air installation tubing after cooling to 60 degrees C, and after teaching the acrylic-acid (henceforth AA) 507 section, the METOKINON 2.0 section, and the triphenylphosphine 5.4 section and mixing, the temperature up was carried out to 110 degrees C under air bubbling. At this temperature, the METOKINON 1.4 section was taught after 8-hour incubation, and it cooled, and the methyl ethyl ketone was added so that a nonvolatile matter might become 50%. The polymers contained in the obtained varnish were acrylic equivalent 214 g/eq, a hydroxyl value 262, and weight average molecular weight 20000 (based on the styrene conversion by GPC). Furthermore, the hydrogenation xylylene diisocyanate (trade name bamboo NETO 600, Takeda Chemical, Ltd. make) 15.1 section and the methyl-ethyl-ketone 15.1 section were taught to this system, it was kept warm at 80 degrees C for 2 hours, the polyaddition reaction was performed, and Varnish A was obtained. In addition, the amount of urethane bonds in this resultant is considerable the bottom to 9677 g/eq by count.

[0064] Ultraviolet rays were irradiated after pasting up on the surface of mold goods using an insert molding method using this imprint material. In addition, the process condition was made into the resin temperature of 220 degrees C, the die temperature of 55 degrees C, and the resin pressure of about 300kg/cm<sup>2</sup>. Mold goods used the quality of the material as polycarbonate resin, 95mm long and 65mm wide, started and fabricated it 4.5mm and R2.5mm [ of the corner section ] in the shape of a tray. Exposure conditions were made into 120 w/cm, one LGT, and lamp height of 10cm, and irradiation time was made into 6 seconds.

[0065] It replaced with the varnish A of example 2 example 1, and outside which used Varnish B was carried out like the example 1. Varnish B changed the hydrogenation xylylene diisocyanate 15.1 section of an example 1 to the 1 and 6 hexane diisocyanate trimer (trade name coronate HX, Japan polyurethane industrial incorporated company make) 15.1 section.

[0066] In example 3 example 1, outside which formed the partial lusterless layer in the same in-line presswork as a protection printing layer between the mold release layer and the protection printing layer using the methyl-ethyl-ketone solution although it was added to the epoxy melamine resin containing a silica particle 5%, having used Para toluenesulfonic acid as the acid catalyst was carried out like the example 1.

[0067] In example of comparison 1 example 1, it carried out like the example 1 except using the varnish before carrying out the polyaddition reaction of the hydrogenation xylylene diisocyanate.

[0068] In example of comparison 2 example 1, the hydrogenation xylylene diisocyanate 15.1 section was changed to the 30.1 sections. The amount of urethane bonds in the resultant in this case is equivalent to 4902 g/eq with count.

[0069] The performance evaluation of the existence of in-line fitness, chemical resistance, abrasion resistance, and a crack was performed, respectively about the examples 1 and 2 and the example of a comparison using the performance-evaluation above-mentioned imprint material.

[0070] In-line fitness was evaluated by either of O fitness and poor x by whether the set to touch is carried out or a back trap is not carried out in the following layer, before the following layer was printed.

[0071] Chemical resistance infiltrated the methanol into gauze, observed the condition of the front face after 50 round-trip \*\*\*\*\*, and evaluated it by the visual judgment according to O generating nothing or x generating.

[0072] Abrasion resistance applied the load (100g, 300g) to #000 steel wool of 1cm angle, it is the movable distance of 2cm, and 2 round trips / second, and the front face after 200 round trips got damaged, and observed extent, and evaluated it by the visual judgment according to



either of O fitness and poor x.

[0073] The existence of a crack observed the condition of a mold-goods curved surface, and evaluated it by the visual judgment according to O generating nothing or x generating.

[0074]

[Table 1]

|       | インライン<br>適性 | 耐薬品性 | 耐摩耗性 |      | クラック<br>の有無 |
|-------|-------------|------|------|------|-------------|
|       |             |      | 100g | 300g |             |
| 実施例 1 | ○           | ○    | ○    | ○    | ○           |
| 実施例 2 | ○           | ○    | ○    | ○    | ○           |
| 比較例 1 | ×           | ○    | ○    | ○    | ○           |
| 比較例 2 | 評価不可        | —    | —    | —    | —           |

[0075] The following thing is clear from the evaluation result of Table 1. In the outermost layer, the acrylic (meta) equivalent 100 – 300 g/eq. It is that to which the polyaddition reaction of the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20–500 and weight average molecular weight 5000–50000 was beforehand carried out before printing of a protection printing layer. The examples 1 and 2 which have the protection printing layer which consists of an activity energy–line hardenability resin constituent which exists and contains the resultant the amount of urethane bonds of whose is 6000 – 50000 g/eq as an active principle It excelled in abrasion resistance and chemical resistance, and the crack has not occurred in the mold-goods curved-surface section, and also it excelled in in-line fitness.

[0076] On the other hand, even if the example 1 of a comparison was excellent in abrasion resistance, chemical resistance, and a crack, since the polyaddition reaction of a polymer and the polyfunctional isocyanate was not carried out before printing of a protection printing layer, it was inferior to in-line fitness.

[0077] Moreover, since the amount of urethane bonds in the polyaddition reaction of a polymer and polyfunctional isocyanate did not fill 6000 g/eq with the example 2 of a comparison, the gel object generated, a uniform varnish was not obtained and evaluation of it was not completed.

[0078]

[Effect of the Invention] Since bridge-formation hardening of this protection printing layer in which the protection printing layer of the imprint material to be used and a surface-protection sheet was formed on the surface of mold goods by consisting of an activity energy–line hardenability resin constituent is carried out by activity energy–line exposure, there is [ approach / excellent in the abrasion resistance of this invention, and chemical resistance / of mold goods / manufacture ] nothing in generating of a crack in the protection printing layer which can obtain mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance, and is located to the mold-goods curved-surface section at the time of the web-material adhesion to mold goods.

[0079] Moreover, since an activity energy–line hardenability resin constituent carries out the polyaddition reaction of the polymer and polyfunctional isocyanate of the acrylic (meta) equivalent 100 – 300 g/eq, hydroxyl values 20–500, and weight average molecular weight 5000–50000 beforehand before printing of a protection printing layer and the resultant the amount of urethane bonds of whose is 6000 – 50000 g/eq is contained as an active principle, neither a fluidity nor adhesiveness remains in the protection printing layer before an activity energy–line exposure. And desiccation special for a protection printing layer is unnecessary. therefore, the imprint material which was excellent in abrasion resistance and chemical resistance with the in-line presswork by a ready-made multicolor gravure rotary press etc. -- surface-protection sheet manufacture can be carried out.



---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the type section Fig. showing one example of the imprint material concerning this invention.

[Drawing 2] It is the type section Fig. showing other examples of the imprint material concerning this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing one example of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material concerning this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing other examples of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material concerning this invention.

[Drawing 5] It is the type section Fig. showing one example of the surface-protection sheet concerning this invention.

[Drawing 6] It is the type section Fig. showing other examples of the surface-protection sheet concerning this invention.

[Drawing 7] It is the mimetic diagram showing one example of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance using the surface-protection sheet concerning this invention, and chemical resistance.

[Drawing 8] It is the mimetic diagram showing other examples of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance using the surface-protection sheet concerning this invention, and chemical resistance.

[Drawing 9] It is the mimetic diagram showing a common multicolor gravure rotary press.

[Drawing 10] It is the mimetic diagram showing the printing system for forming the protection printing layer which consists of the conventional activity energy-line hardenability resin constituent so that neither a fluidity nor adhesiveness may remain.

[Description of Notations]

- 1 Base Sheet
- 2 Protection Printing Layer
- 3 Pattern Printing Layer
- 4 Adhesion Printing Layer
- 5 Imprint Layer
- 6 Imprint Material
- 7 Mold Goods
- 8 Heat-resistant Rubber-like Elasticity Object
- 9 Ejector Half
- 10 Cover Half
- 11 Melting Resin
- 12 Surface-Protection Sheet
- 13 Heater
- 14 Vacuum Suction
- 15 \*\*\*\*\*

- 16 Multicolor Gravure Rotation Printing Section
- 17 Rolling-Up Section
- 18 Printing Cylinder
- 19 Ink Pan
- 20 Impression Cylinder
- 21 Guide Roll
- 22 Dryer Part
- 23 Gravure Rotation Printing Section for Protection Printing Layers
- 24 Dryer Part for Protection Printing Layers

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-123897

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 4 4 C 1/165

B 4 4 C 1/165

A

B 2 9 C 45/16

B 2 9 C 45/16

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

Z

B 4 1 M 3/12

B 4 1 M 3/12

// B 2 9 K 35:00

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-224424

(71) 出願人 000231361

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月7日

日本写真印刷株式会社

京都府京都市中京区壬生花井町3番地

(31) 優先権主張番号 特願平9-231821

(72) 発明者 中村 祐三

京都府京都市中京区壬生花井町3番地 日

(32) 優先日 平9(1997) 8月12日

本写真印刷株式会社内

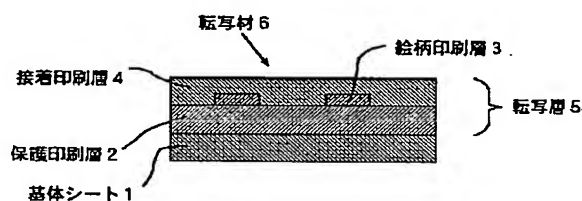
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材及び表面保護シート並びにこれらを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形品への転写材や表面保護シートの接着時に成形品曲面部に位置する保護印刷層でクラックの発生がなく、かつインラインの印刷工程でも活性エネルギー線照射前の保護印刷層に流動性や粘着性が残らないようにすることのできる耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材及び表面保護シート並びにこれらを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法を提供する。

【解決手段】 離型性を有する基体シート1の離型面に(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートを重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000~50000g/e qである反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層2が設けられ、該保護印刷層2上に他の印刷層が設けられている転写材。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 離型性を有する基体シートの離型面に（メタ）アクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートを重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000～50000g/e qである反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層が設けられ、該保護印刷層上に他の印刷層が設けられていることを特徴とする耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材。

【請求項2】 ポリマーが、グリシジル（メタ）アクリレート系重合体と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物である請求項1記載の耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材。

【請求項3】 グリシジル（メタ）アクリレート系重合体が、グリシジル（メタ）アクリレートの単独重合体、またはグリシジル（メタ）アクリレートとカルボキシル基を含有しない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体からなる共重合体である請求項2記載の耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材。

【請求項4】 離型性を有する基体シートが、エポキシ樹脂、メラミン樹脂又はこれらの共重合樹脂や混合物を主成分とし、酸触媒を含有した部分艶消し層を有している請求項1～3のいずれかに記載の耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材。

【請求項5】 請求項1～4記載の転写材を成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経ることを特徴とする耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項6】 請求項1～4記載の転写材を成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に転写材を接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経ることを特徴とする耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項7】 離型性を有する基体シートの離型面に（メタ）アクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートを重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000～50000g/e qである反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層が設けられ、該基体シートの反対面に他の印刷層が設けられていることを特徴とする耐摩耗性、耐薬品性に優れた表面保護シート。

【請求項8】 ポリマーが、グリシジル（メタ）アクリレート系重合体と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物である請求項7記載の耐摩耗性、耐薬品性に優れた表面保護シート。

【請求項9】 グリシジル（メタ）アクリレート系重合体が、グリシジル（メタ）アクリレートの単独重合体、

またはグリシジル（メタ）アクリレートとカルボキシル基を含有しない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体からなる共重合体である請求項8記載の耐摩耗性、耐薬品性に優れた表面保護シート。

【請求項10】 請求項7～9記載の表面保護シートを成形品表面に配置し、基体シートを加熱して軟化させ、下方より真空吸引することにより成形品表面に表面保護シートを接着させた後、活性エネルギー線を照射する工程を経ることを特徴とする耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項11】 請求項7～9記載の表面保護シートを成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に表面保護シートを接着させた後、活性エネルギー線を照射する工程を経ることを特徴とする耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、成形品曲面部において保護印刷層にクラックを発生させないで耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品を得ることのできる転写材、表面保護シートおよびこれらを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法に関し、とくにインラインの印刷工程でも活性エネルギー線照射前の保護印刷層に流動性や粘着性が残らないようにすることができるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品を得る方法としては、離型性を有する基体シートの片面に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層が設けられ、保護層上に絵柄印刷層、接着印刷層などの他の印刷層が設けられた転写材を成形品表面に接着させ、基体シートを剥離する方法、及び離型性を有しない基体シートの片面に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層が設けられ、反対面に絵柄印刷層、接着印刷層などの他の印刷層が設けられた表面保護シートを成形品表面に接着させる方法等がある。

【0003】しかしながら、上記各方法により耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品を得る場合、転写材や表面保護シートのようなシート材の作製時に活性エネルギー線を照射して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を架橋硬化（プレキユア）させておくと、成形品へのシート材接着時に成形品曲面部に位置する保護印刷層でクラックが発生しやすい。

【0004】一方、活性エネルギー線照射をシート材の作製時に行わずに成形品へのシート材接着の後に行なうと（アフターキュア）、保護印刷層のクラックの発生を無くすることはできるが、活性エネルギー線照射前の保護印刷層には、以下に述べるような問題点がある。

【0005】一般に、各種印刷層を連続してシート上に

10

20

30

40

50

形成するには、図9に示すような既製の多色グラビア輪転印刷機などが使用される。このような機械の印刷の主な流れは、印刷されるシートを巻出し部15より連続的に送り出した後、先ず多色グラビア輪転印刷部16の最初の印刷ユニットにおいて、表面にインキパン19からインキの供給された回転する版胴18とこの版胴18に対して圧力を加える圧胴20との間にシートを通すことによってシート上にインキを転移して印刷層を形成し、続けてシートを蒸気ドラム、熱風、冷風などの乾燥部22に通すことによって印刷層を乾燥した後、シートを次の印刷ユニットに送り、前印刷ユニットと同様に別の印刷層をシート上に形成するといった工程を、必要に応じてシートの印刷層形成面を変えたり変えなかったりしながら、何度かくり返し、全ての印刷層を形成した後シートを巻取り部17に巻き取る。なお、この機械においては、見当合わせのために、多数のガイドロール21にてテンションを微細に調節する。

【0006】ところが、絵柄印刷層、接着印刷層などの通常の印刷層は上記各印刷ユニットの乾燥部22を通過することにより流動性や粘着性が消えるのであるが、従来の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層はその程度の乾燥では流動性や粘着性が残ってしまう。なぜなら、上記乾燥部22は、加熱温度が低く、長さも2m位しかないからである。しかも、乾燥部22におけるシートの通過スピードが印刷層の印刷スピードに合わせられているため、保護印刷層が乾燥部22で加熱される時間は、たとえばスピードが40m/分とすると約3秒間にしかならないのである。

【0007】その結果、転写材の場合では、一度基体シート上に形成された保護印刷層のインキが印刷機のガイドロール21などに転移してしまったり、絵柄印刷層、接着印刷層などのインキが版胴18より保護印刷層上にうまく転移されず、逆に一度基体シート上に形成された保護印刷層のインキが絵柄印刷層、接着印刷層などを形成する版胴18の方へ転移する所謂バックトラップが起こったりする。また、表面保護シートの場合では、やはり一度基体シート上に形成された保護印刷層のインキが印刷機のガイドロール21などに転移してしまったり、離型性を有しない基体シートの片面に保護印刷層を設け反対面に絵柄印刷層、接着印刷層などを設けるので、全印刷層の形成後にシートを巻取り部17で巻き取ったときに保護印刷層のインキが絵柄印刷層、接着印刷層などの設けられた面に転移してしまったりする。

【0008】したがって、成形品への転写材や表面保護シートの接着時に成形品曲面部に位置する保護印刷層でクラックの発生がなく、かつ活性エネルギー線照射前の保護印刷層に流動性や粘着性が残らないようにするには、シート材の製造工程において保護印刷層形成後に保護印刷層専用の特別な乾燥が必要となる。つまり、図10に示すような保護印刷層専用の印刷システムを設計お

よび組立てし、印刷されるシートを巻出し部15より連続的に送り出した後、先ず保護印刷層用グラビア輪転印刷部23でシート上にインキを転移して保護印刷層を形成し、続けて長さが10~30m位で温度も200℃近くまで上げられる保護印刷層用乾燥部24にシートを通すことによって保護印刷層を流動性や粘着性が残らなくなるまで乾燥した後、シートを巻取り部17に一度巻き取る。この場合、他の印刷層と別の装置であるので印刷スピードは保護印刷層の乾燥に合わせて設定できる。そして、この巻き取ったシートを図9に示すような既製の多色グラビア輪転印刷機の巻出し部15にあらためてセットし、他の印刷層を形成するのである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のように保護印刷層専用の特別な乾燥を行なって転写材や表面保護シートを製造する場合、保護印刷層2の形成と他の印刷層の形成との間で、一度ラインよりはずさなければならず、手間がかかる。また、転写材や表面保護シートの製造のためだけに保護印刷層専用の印刷システムを新たに設計および組立しなければならない、設備投資が必要となる。しかも、複数の装置を必要とするので、既製の多色グラビア輪転印刷機だけの場合と比べて稼働コストが余分にかかる。

【0010】したがって、本発明は、以上のような問題点を取り除き、成形品への転写材や表面保護シートの接着時に成形品曲面部に位置する保護印刷層でクラックの発生がなく、かつインラインの印刷工程でも活性エネルギー線照射前の保護印刷層に流動性や粘着性が残らないようにすることのできる耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材及び表面保護シート並びにこれらを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材は、離型性を有する基体シートの離型面に(メタ)アクリル当量100~300g/eq、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートを重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000~50000g/eqである反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層が設けられ、上記保護印刷層上に他の印刷層が設けられているように構成した。

【0012】上記転写材の構成において、ポリマーが、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物であるように構成した。

【0013】また、上記転写材の構成において、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体が、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリレートとカルボキシル基を含有しない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体からなる共重合体であるように構成した。

【0014】また、上記転写材の構成において、離型性を有する基体シートがその表面上に、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、又はこれらの共重合樹脂や混合物を主成分とし、酸触媒を含有した部分艶消し層を有しているように構成した。

【0015】本発明の耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、上記耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材を成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経るように構成した。

【0016】また、本発明の耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、上記耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材を成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充満させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に転写材を接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経るように構成した。

【0017】本発明の耐摩耗性、耐薬品性に優れた表面保護シートは、離型性を有する基体シートの離型面に(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートを重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000~50000g/e qである反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層が設けられ、上記基体シートの反対面に他の印刷層が設けられているように構成した。

【0018】上記表面保護シートの構成において、ポリマーが、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物であるように構成した。

【0019】また、上記表面保護シートの構成において、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体が、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を含有しない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体からなる共重合体であるように構成した。

【0020】本発明の耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、上記耐摩耗性、耐薬品性に優れた表面保護シートを成形品表面に配置し、基体シートを加熱して軟化させ、下方より真空吸引することにより成形品表面に表面保護シートを接着させた後、活性エネルギー線を照射する工程を経るように構成した。

【0021】また、本発明の耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、上記耐摩耗性、耐薬品性に優れた表面保護シートを成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充満させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に表面保護シートをを接着させた後、活性エネ

ルギー線を照射する工程を経るように構成した。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明について詳細に説明する。

【0023】図1は本発明に係る転写材の一実施例を示す模式断面図、図2は本発明に係る転写材の他の実施例を示す模式断面図、図3は本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図、図4は本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図、図5は本発明に係る表面保護シートの一実施例を示す模式断面図、図6は本発明に係る表面保護シートの他の実施例を示す模式断面図、図7は本発明に係る表面保護シートを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図、図8は本発明に係る表面保護シートを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。図中、1は基体シート、2は保護印刷層、3は絵柄印刷層、4は接着印刷層、5は転写層、6は転写材、7は成形品、8は耐熱ゴム状弾性体、9は可動型、10は固定型、11は溶融樹脂、12は表面保護シート、13はヒーター、14は真空吸引をそれぞれ示す。

【0024】まず、本発明で使用する耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材6について説明する。

【0025】図1に示す転写材6は、(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートを保護印刷層の印刷前にあらかじめ重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000~50000g/e qである反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層2が離型性を有する基体シート1の離型面に設けられ、保護印刷層2上に絵柄印刷層3や接着印刷層4などの他の印刷層が設けられたものである。

【0026】離型性を有する基体シート1としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの樹脂シート、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔、グラシン紙、コート紙、セロハンなどのセルロース系シート、あるいは以上の各シートの複合体など、通常の転写材の基体シートとして用いられるものを使用することができる。

【0027】保護印刷層2、絵柄印刷層3、接着印刷層4などからなる転写層5の基体シート1からの剥離性が良い場合には、基体シート1上に転写層5を直接設ければよい。基体シート1からの転写層5の剥離性を改善する場合には、基体シート本体上に離型層を全面的に形成し、これを以て離型性を有する基体シートとすればよい。離型層は、転写後または成形同時転写後に基体シ

10

20

30

40

50

ト1を剥離した際に、基体シート1本体とともに離型する。離型層の材質としては、エポキシ樹脂系離型剤、エポキシメラミン樹脂系離型剤、アミノアルキッド樹脂系離型剤、メラミン樹脂系離型剤、シリコン樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤、セルロース誘導体系離型剤、尿素樹脂系離型剤、ポリオレフィン樹脂系離型剤、パラフィン系離型剤およびこれらの複合型離型剤などを用いることができる。離型層の形成方法には、各種印刷法やコート法などが用いられる。

【0028】また、離型性を有する基体シート1は、その離型面を艶消し状態にしてもよい。たとえば、エンボス加工を施したり、離型層中に炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、ポリエチレンワックス、ガラスビーズなどの微粉末を含有させたりする。こうして転写材6を成形品7表面に接着させた後に離型性を有する基体シートを剥離すると、基体シート離型面の微細な凹凸が転写層5の最表面に写し取られ、艶消表面を有する成形品を得ることができる。

【0029】また、基体シート本体または離型層上に艶消しのための層を部分的に設けてもよい。この部分艶消し層を基体シートとともに転写層5から剥離することによって、部分的に艶消表面を有する成形品を得ることができる。部分艶消し層の材質としては、前記離型層に用いる材料と同じ材料中に上記微粉末を含有させたものを用いることができる。部分艶消し層を形成するには、各種印刷法が用いられる。エポキシ樹脂、メラミン樹脂またはこれらの共重合樹脂や混合物を主成分とするインキ中にバタールエンスルフォン酸などの酸触媒を含有させると、印刷後の乾燥が早くなり、保護印刷層やその他の印刷層とともにインラインの印刷工程が可能となる。

【0030】保護印刷層2は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなり、活性エネルギー線照射後に薬品や摩擦から成形品7や絵柄印刷層3を保護するための層である。本発明において活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の作製に用いるポリマーは、活性エネルギー線照射前後の保護印刷層2の物理的・化学的要求性能を考慮して、特定の配合量とされる。すなわち、活性エネルギー線照射時の硬化性の点から、(メタ)アクリル当量100~300g/e q、好ましくは150~300g/e qとされる。(メタ)アクリル当量が300g/e qよりも大きい場合は、活性エネルギー線照射後の耐摩耗性が不十分であり、また100g/e q未満のものは得ることが難しい。また、重付加反応させる多官能イソシアネートとの反応性の点から、ポリマーの水酸基価は20~500、好ましくは100~300とされる。水酸基価が20未満の場合には、多官能イソシアネートとの反応が不十分であり、活性エネルギー線照射前の保護印刷層2の架橋度が低い。そのため粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足したりする。また、水酸基価が500を越えるものは得ることが難

しい。ポリマーの重量平均分子量は、5000~50000、好ましくは8000~40000である。ポリマーの重量平均分子量が5000未満では活性エネルギー線照射前の保護印刷層2の粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足する。また、50000を越える場合には樹脂粘度が高くなり過ぎ、インキの印刷作業性が低下する。

【0031】ポリマーの製造方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法を採用できる。例えば、[1] 水酸基を含有する重合体の側鎖の一部に(メタ)アクリロイル基を導入する方法、[2] カルボキシル基を含有する共重合体に水酸基を含有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体を縮合反応させる方法、[3] カルボキシル基を含有する共重合体にエポキシ基を含有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体を付加反応させる方法、[4] エポキシ基含有重合体に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させる方法などがあ

る。  
【0032】方法[4]を例にとり、本発明で用いるポリマーの製造方法をより具体的に説明する。例えば、グリシジル基を有するポリマーにアクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させる方法により本発明で用いるポリマーを容易に得ることができる。グリシジル基を有するポリマーとして好ましいのは、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートの共重合体、およびグリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を含有しない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。このカルボキシル基を含有しない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体としては、各種の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが例示できる。カルボキシル基を含有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体を用いると、グリシジル(メタ)アクリレートとの共重合反応時に架橋が生じ、高粘度化やゲル化するため、好ましくない。

【0033】いずれにしろ、前記[1]~[4]の各方法を採用する際、ポリマーに関わる前記数値限定範囲を満足するよう、適宜に使用単量体や重合体の種類、これらの使用量などの条件設定を適宜行う必要がある。かかる操作は当事者に周知である。

【0034】本発明において活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の作製に用いる多官能イソシアネートとしては、格別の限定はなく、公知の各種材料を使用できる。たとえば、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、上記の3量体、多価アルコールと上記ジイソシアネートを反応させたプレポリマーなどを用いることができる。本発明で、多官能イソシアネートをポリマーと重付加反応させる理由は、活性エネルギー線照射前の保護印刷層2の粘着性を低く保ち、さらに転写材6の場合は保護印刷層2上に積層される絵柄印刷層3や接着印刷層4の形成インキに



含まれる溶剤への耐溶剤性のある程度満足させることにある。すなわち、ポリマーに含有される水酸基と、多官能イソシアネートのイソシアネート基とを反応させ、軽度の架橋物を形成させて、上記性能を付与せんとするものである。

【0035】なお、ポリマーと多官能イソシアネートの重付加反応の割合は、重付加反応で得られた反応生成物中のウレタン結合量が6000~50000g/eq、より好ましくは8000~30000g/eqになるように決定する必要がある。ウレタン結合量が6000/eq未満だと、重付加反応の際に架橋が進みすぎてゲルが発生するので均一なワニスを得られない。また、ウレタン結合量が50000g/eqを超えると、架橋性が不十分となり粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足し、既製の多色グラビア輪転印刷機などのインライン印刷工程により転写材6を得ることが困難となる。

【0036】本発明の特徴は、保護印刷層2を、上記の各所定条件でポリマーと多官能イソシアネートを保護印刷層の印刷前にあらかじめ重付加反応させた反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなるもので設けたことにある。すなわち、この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層2は特別な乾燥を行わなくてもタックフリーの状態にあるので、保護印刷層2上に他の層を塗り重ねたり、転写材を巻き取ったりすることできる。しかも、保護印刷層についてのみ特別な装置で印刷および乾燥を行なう必要がなく、既製の多色グラビア輪転印刷機などのインライン印刷工程で他の印刷層と同様に印刷および乾燥を行なうことによって、耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材や表面保護シートを製造することができる。

【0037】また、本発明の保護印刷層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、エチレン性不飽和基を含む。転写完了後にこの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線に露出すると、エチレン性不飽和基が重合し、樹脂が架橋される。

【0038】また、保護印刷層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ポリマーと多官能イソシアネートを重付加反応させた反応生成物以外に、必要に応じて以下のような成分を含有することができる。たとえば、反応性希釈モノマー、溶剤、着色剤などである。また、活性エネルギー線照射に際して電子線を用いる場合には、光重合開始剤を用いることなく充分架橋硬化を発揮することができるが、紫外線を用いる場合には、公知各種の光重合開始剤を添加する必要がある。

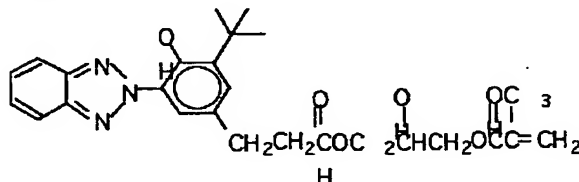
【0039】また、保護印刷層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて滑剤を含有させてもよい。保護印刷層2の表面が粗面化されるので、シートが巻きやすくなり、ブロッキングが生じ難くなるためである。また、擦れや引っ掻きに対する抵抗性を増すことができる。滑剤としては、例えば、ポリエチレン

ワックス、パラフィンワックス、合成ワックス、モンタンワックス等のワックス類、シリコン系、フッ素系等の合成樹脂類を用いる。滑剤は、0.5~15重量%、好ましくは1~6重量%の量で含有させる。滑剤の量が0.5重量%を下回るとブロッキングの防止や摩擦引っ掻き抵抗の効果が少なくなり、15重量%を上回ると保護印刷層2の透明性が極端に悪くなる。

【0040】また、保護印刷層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、耐光性向上を目的として紫外線吸収剤を含有させてもよい。紫外線吸収剤としては、種々のものが使用できるが、とくに、

【0041】

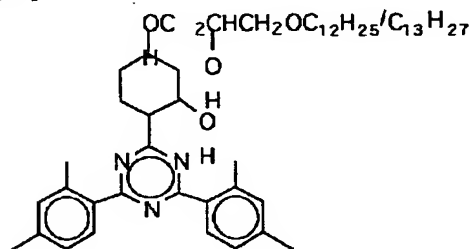
【化1】



【0042】で示すヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、式

【0043】

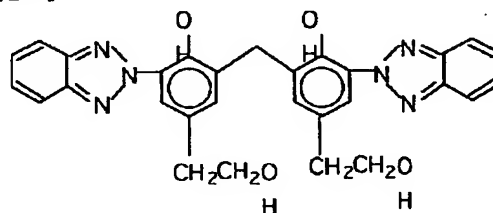
【化2】



【0044】で示すヒドロキシフェニル-S-トリアジン、式

【0045】

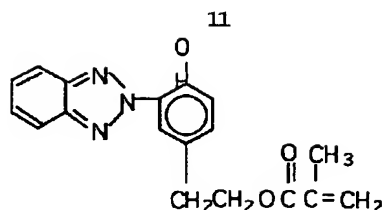
【化3】



【0046】で示す化合物(MBEP)、及び式

【0047】

【化4】



【0048】で示す2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等を用いることが好ましい。これらの化合物を紫外線吸収剤として用いる場合は、他の紫外線吸収剤を含有させた場合に比べ保護印刷層2の紫外線吸収効果(耐光性)に優れている。また、上記式で示す紫外線吸収剤は、この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物との相溶性に優れているため、保護印刷層2の耐摩耗性や透明性を維持したまま多量に含有させうる。

【0049】絵柄印刷層3は、成形品7表面に装飾を施すものである。絵柄印刷層3の材質としては、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキッド樹脂などの樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。

【0050】接着印刷層4は、成形品7表面上記の各層を接着するものである。接着印刷層4としては、成形品7の素材に適した感熱性あるいは感圧性の樹脂を適宜使用する。たとえば、成形品7の材質がポリアクリル系樹脂の場合はポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形品7の材質がポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン系共重合体樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂などを使用すればよい。さらに、成形品7の材質がポリプロピレン樹脂の場合は、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂が使用可能である。

【0051】なお、転写層5の構成は、上記した態様に限定されるものではなく、たとえば、成形品7の地模様や透明性を活かし、表面保護処理だけを目的とした転写材6を用いる場合には、基体シート1の上に保護印刷層2および接着印刷層4を上述のように順次形成して転写層5より絵柄印刷層3を省略することができる(図2参照)。

【0052】また、転写層5の各層間に、アンカー層を設けてもよい。アンカー層は、転写層5の各層間の密着性を高めたり、薬品から成形品7や絵柄印刷層3を保護したりするための樹脂層であり、たとえば、二液硬化性ウレタン樹脂、メラミン系やエポキシ系などの熱硬化性樹脂、塩化ビニル共重合体樹脂などの熱可塑性樹脂を用

いることができる。

【0053】以下、前記した層構成の転写材6を用い、本発明に係る耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法について説明する。

【0054】まず、接着印刷層4側を下にして、成形品7上に転写材6を配置する(図3参照)。耐熱ゴム状弾性体8、例えばシリコンラバーを備えたロール転写機、アップダウン転写機などの転写機を用い、温度80~260℃程度、圧力50~200kg/m<sup>2</sup>程度の条件に設定した耐熱ゴム状弾性体8を介して転写材6の基体シート1側から熱または/および圧力を加える。こうすることにより、接着印刷層4が成形品7表面に接着する。次いで、冷却後に基体シート1を剥がすと、基体シート1と保護印刷層2との境界面で剥離が起こる。また、基体シート1上に離型層を設けた場合には、基体シート1を剥がすと、離型層と保護印刷層2との境界面で剥離が起こる。最後に、活性エネルギー線を照射することにより、成形品7に転写された保護印刷層2を架橋硬化させる。なお、活性エネルギー線を照射する工程を、基体シート1を剥離する工程の前に行なってもよい。

【0055】活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、γ線などを挙げることができる。照射条件は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に応じて定められる。

【0056】成形品7としては、材質を限定されることはないが、特に樹脂成形品、木工製品もしくはこれらの複合製品などを挙げることができる。樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AN樹脂などの汎用樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂などの汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂などのスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラーなどの補強材を添加した複合樹脂も使用できる。

【0057】次に、前記した転写材6を用い、射出成形による成形同時転写法を利用して樹脂成形品7表面に耐摩耗性および耐薬品性を付与する方法について説明する(図4参照)。まず、可動型9と固定型10とからなる成形用金型内に転写層5を内側にして、つまり、基体シート1が固定型10に接するように転写材6を送り込む。成形用金型を閉じた後、可動型9に設けたゲートより溶融樹脂11を金型内に射出充満させ、成形品7を形成すると同時にその面に転写材6を接着させる。樹脂

成形品7を冷却した後、成形用金型を開いて樹脂成形品7を取り出す。最後に、基体シート1を剥がした後、活性エネルギー線を照射することにより保護印刷層2を架橋硬化させる。また、活性エネルギー線を照射した後、基体シート1を剥がしてもよい。

【0058】本発明の他の態様として、表面保護シート12を用いて耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品を製造する別の方法もある。この方法では、離型性を有しない基体シート1の片面に保護印刷層2が設けられ、反対面に絵柄印刷層3や接着印刷層4などの他の印刷層が設けられた耐摩耗性および耐薬品性に優れた表面保護シート12を用いる(図5参照)。表面保護シート12は、基体シート1として離型性を有しない材料を用い、また保護印刷層2の上に重ねて絵柄印刷層3や接着印刷層4を形成しないこと以外は転写材6と同様の材料及び操作で作製される。離型性を有しない基体シート1としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂などの樹脂シートを使用することができる。また、成形品7の地模様や透明性を活かし、表面保護処理だけを目的とした表面保護シート12を用いる場合には、絵柄印刷層3を省略することができる(図6参照)。なお、基体シート1や絵柄印刷層3が成形品7に対して充分接着性を有する場合には、接着印刷層4を設けなくてもよい。

【0059】次に、前記した耐摩耗性および耐薬品性に優れた表面保護シート12を用いて成形品7表面に耐摩耗性、耐薬品性を付与する方法について説明する(図7参照)。まず、表面保護シート12を、接着印刷層4側を下にして成形品7表面に配置する。次に、ヒーター13などにより基体シート1を加熱して軟化させた後、下方より真空吸引14する。こうすることにより、接着印刷層4が成形品7表面に接着される。最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護印刷層2を架橋硬化させる。なお、下方より真空吸引14するとともに、上方より加圧してもよい。表面保護シート12への加圧は、流体などにより直接、あるいは可撓性シートを介して行なう。

【0060】また、前記した耐摩耗性および耐薬品性に優れた表面保護シート12を用い、転写材の場合と同様に、射出成形による成形と同時に絵付けを行なう方法

(インサート成形法)を利用して樹脂成形品7表面に耐摩耗性、耐薬品性を付与することもできる(図8参照)。まず、可動型9と固定型10とからなる成形用金型内に、保護印刷層2が固定型10に接するように、表面保護シート12を送り込む。成形用金型を閉じた後、可動型9に設けたゲートより溶融樹脂11を金型内に射出充填させ、成形品7を形成すると同時にその面に表面保護シート12を接着させる。樹脂成形品7を冷却した後、成形用金型を開いて樹脂成形品7を取り出す。最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護印刷

層2を架橋硬化させる。

【0061】

【実施例】以下の実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下、部および%は重量基準である。

【0062】実施例1

基体シートとして厚さ38 $\mu$ mのポリエステル樹脂フィルムを用い、基体シートの片面にメラミン系離型剤からなる離型層、下記ワニスA200部(固形分100部)に対して光重合開始剤(商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製)5部を配合した保護印刷層、アクリル系インキを用いた絵柄印刷層、アクリル樹脂からなる接着印刷層をグラビア印刷法にて順次印刷形成して転写材を得た。

【0063】なお、ワニスAは、以下のようにして得た。まず、攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、グリシジルメタアクリレート(以下、GMAという)250部、ラウリルメルカプタン1.3部、酢酸ブチル100部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNという)7.5部を仕込んだ後、窒素気流下に約1時間かけて系内温度が約90℃になるまで昇温し、1時間保温した。次いで、あらかじめGMA750部、メチルメタクリレート(以下MMAという)225部、ラウリルメルカプタン3.7部およびAIBN22.5部からなる混合液を仕込んだ滴下ロートより、窒素気流下に混合液を約2時間を要して系内に滴下し、3時間同温度に保温後、AIBN10部を仕込み、1時間保温した。その後、120℃に昇温し、2時間保温した。60℃まで冷却後、窒素導入管を空気導入管につけ替え、アクリル酸(以下、AAという)507部、メトキノン2.0部およびトリフェニルフォスフィン5.4部を仕込み混合した後、空気バブリング下にて、110℃まで昇温した。同温度にて8時間保温後、メトキノン1.4部を仕込み、冷却して、不揮発分が50%となるようメチルエチルケトンを加えた。得られたワニス中に含まれるポリマーは、アクリル当量214g/eq、水酸基価262、重量平均分子量2000(GPCによるスチレン換算による)であった。さらに、この系に水添キシリレンジイソシアネート(商品名タケネート600、武田薬品株式会社製)15.1部、メチルエチルケトン15.1部を仕込み、80℃にて2時間保温し重付加反応を行ない、ワニスAを得た。なお、この反応生成物中のウレタン結合量は、計算により9677g/eqに相当した。

【0064】この転写材を用いインサート成形法を利用して成形品の表面に接着した後、紫外線を照射した。なお、成形条件は、樹脂温度220℃、金型温度55℃、樹脂圧力約300kg/cm<sup>2</sup>とした。成形品は、材質をポリカーボネート樹脂とし、縦95mm、横65mm、立ち上がり4.5mm、コーナー部のR2.5mmのトレー状に成形した。照射条

件は、120w/cm、1灯、ランプ高さ10cm、照射時間は6秒とした。

#### 【0065】実施例2

実施例1のワニスAに代えて、ワニスBを用いた外は実施例1と同様に実施した。ワニスBは、実施例1の水添キシリレンジイソシアネート15.1部を1,6-ヘキサレンジイソシアネート3量体（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）15.1部に変化させた。

#### 【0066】実施例3

実施例1において、離型層と保護印刷層との間に、シリカ粒子を含むエポキシメラミン樹脂にバタールエンスルフォン酸を酸触媒として5%加えたもののメチルエチルケトン溶液を用いて部分艶消し層を保護印刷層と同じインラインの印刷工程にて形成した外は実施例1と同様に実施した。

#### 【0067】比較例1

実施例1において、水添キシリレンジイソシアネートを重付加反応させる前のワニスを使用する以外は実施例1と同様に実施した。

#### 【0068】比較例2

実施例1において、水添キシリレンジイソシアネート15.1部を30.1部に変化させた。この場合の反応生成物中のウレタン結合量は、計算により4902g/eqに相当する。

#### 【0069】性能評価

上記転写材を用いた実施例1、2および比較例について、それぞれインライン適性、耐薬品性、耐摩耗性、クラックの有無の性能評価を行なった。

【0070】インライン適性は、次の層が印刷される前に指触乾燥しているか、次の層でバックラップしないか等により、○良好、×不良のいずれかで評価した。

【0071】耐薬品性は、ガーゼにメタノールを含浸させ、50往復擦った後の表面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、×発生のいずれかで評価した。

【0072】耐摩耗性は、1cm角の#000スチールウールに荷重（100g、300g）をかけ、可動距離2cm、2往復/秒で、200往復後の表面の傷つき程度を観察し、目視判定により、○良好、×不良のいずれかで評価した。

【0073】クラックの有無は、成形品曲面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、×発生のいずれかで評価した。

#### 【0074】

#### 【表1】

|      | インライン<br>適性 | 耐薬品性 | 耐摩耗性 |      | クラック<br>の有無 |
|------|-------------|------|------|------|-------------|
|      |             |      | 100g | 300g |             |
| 実施例1 | ○           | ○    | ○    | ○    | ○           |
| 実施例2 | ○           | ○    | ○    | ○    | ○           |
| 比較例1 | ×           | ○    | ○    | ○    | ○           |
| 比較例2 | 評価不可        | -    | -    | -    | -           |

10

20

30

40

50

【0075】表1の評価結果から、次のことが明らかである。最外層に（メタ）アクリル当量100~300g/eq、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートを保護印刷層の印刷前にあらかじめ重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000~50000g/eqである反応生成物を有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層を有する実施例1および2は、耐摩耗性および耐薬品性に優れ、成形品曲面部においてクラックが発生していないうえに、インライン適性に優れていた。

【0076】これに対して、比較例1は、耐摩耗性、耐薬品性、クラックで優れていても、ポリマーと多官能イソシアネートとが保護印刷層の印刷前に重付加反応されていないためインライン適性に劣っていた。

【0077】また、比較例2は、ポリマーと多官能イソシアネートの重付加反応におけるウレタン結合量が6000g/eqに満たないため、ゲル状物が生成し、均一なワニスを得られず評価ができなかった。

#### 【0078】

【発明の効果】本発明の耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、使用する転写材および表面保護シートの保護印刷層が活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなり、成形品の表面に形成されたこの保護印刷層が活性エネルギー線照射により架橋硬化されるので、耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品を得ることができ、かつ成形品へのシート材接着時に成形品曲面部に位置する保護印刷層でクラックの発生がない。

【0079】また、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が（メタ）アクリル当量100~300g/eq、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートを保護印刷層の印刷前にあらかじめ重付加反応させたものであってそのウレタン結合量が6000~50000g/eqである反応生成物を有効成分として含有するので、活性エネルギー線照射前の保護印刷層に流動性や粘着性が残らない。しかも、保護印刷層のために特別な乾燥が不要である。したがって、既製の多色グラビア輪転印刷機などによるインラインの印刷工程でも、耐摩耗性、耐薬品性に優れた転写材や表面保護シート製造

することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る転写材の一実施例を示す模式断面図である。

【図2】本発明に係る転写材の他の実施例を示す模式断面図である。

【図3】本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図である。

【図4】本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。

【図5】本発明に係る表面保護シートの一実施例を示す模式断面図である。

【図6】本発明に係る表面保護シートの他の実施例を示す模式断面図である。

【図7】本発明に係る表面保護シートを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図である。

【図8】本発明に係る表面保護シートを用いた耐摩耗性、耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。

【図9】一般的な多色グラビア輪転印刷機を示す模式図である。

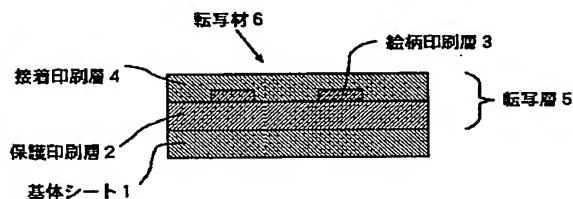
【図10】従来の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる保護印刷層を流動性や粘着性が残らないように形\*

\*成するための印刷システムを示す模式図である。

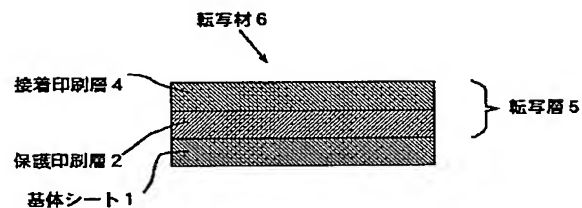
【符号の説明】

- |    |                 |
|----|-----------------|
| 1  | 基体シート           |
| 2  | 保護印刷層           |
| 3  | 絵柄印刷層           |
| 4  | 接着印刷層           |
| 5  | 転写層             |
| 6  | 転写材             |
| 7  | 成形品             |
| 8  | 耐熱ゴム状弾性体        |
| 9  | 可動型             |
| 10 | 固定型             |
| 11 | 溶融樹脂            |
| 12 | 表面保護シート         |
| 13 | ヒーター            |
| 14 | 真空吸引            |
| 15 | 巻出し部            |
| 16 | 多色グラビア輪転印刷部     |
| 17 | 巻取り部            |
| 18 | 版胴              |
| 19 | インキパン           |
| 20 | 圧胴              |
| 21 | ガイドロール          |
| 22 | 乾燥部             |
| 23 | 保護印刷層用グラビア輪転印刷部 |
| 24 | 保護印刷層用乾燥部       |

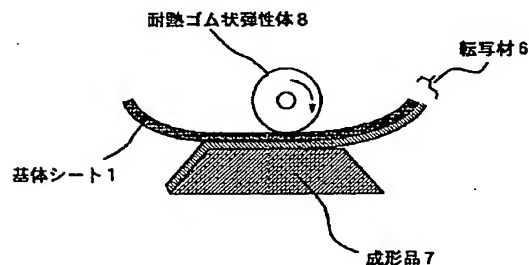
【図1】



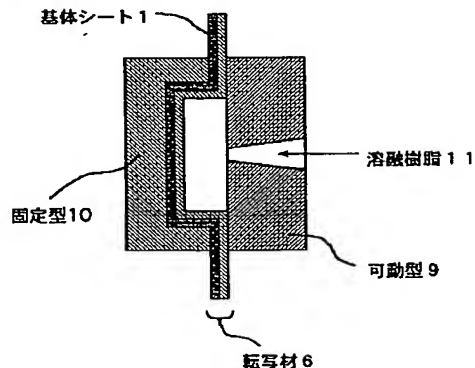
【図2】



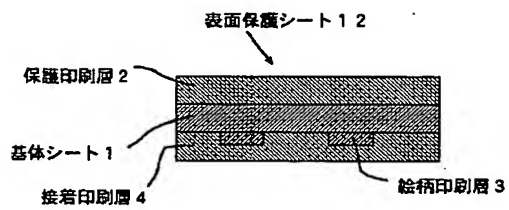
【図3】



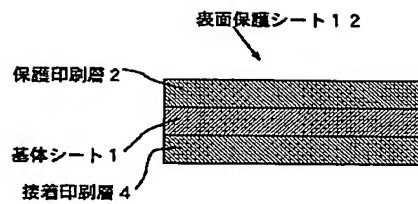
【図4】



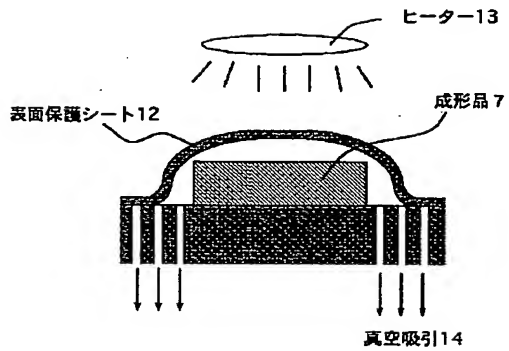
【図5】



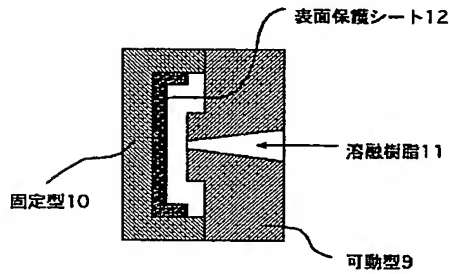
【図6】



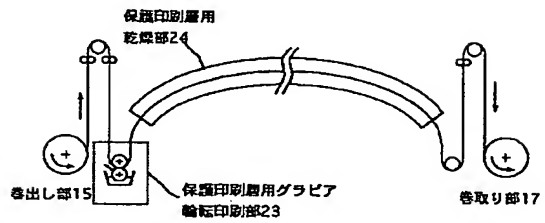
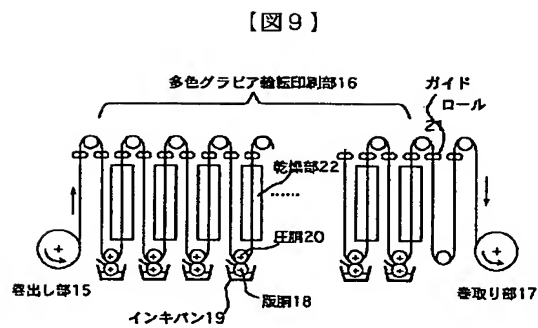
【図7】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B29L 9:00

識別記号

F I

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**